

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 340 733 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.09.2003 Patentblatt 2003/36

(51) Int Cl.7: **C04B 35/83, C04B 35/573,
F16D 69/02**

(21) Anmeldenummer: 03003531.5

(22) Anmeldetag: 17.02.2003

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO

(71) Anmelder: **SGL CARBON AG**
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder: **Benitsch, Bodo**
86647 Buttenwiesen (DE)

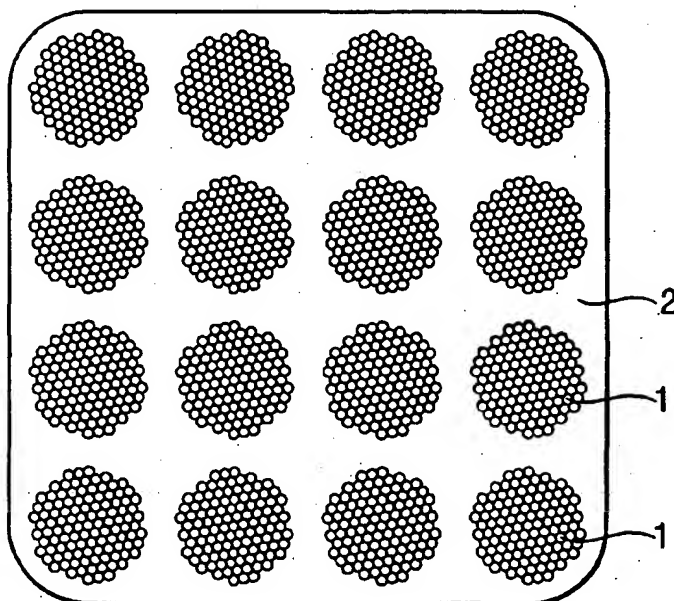
(30) Priorität: 28.02.2002 DE 10208991

(54) **Keramische Verbundwerkstoffe mit unidirektionaler Ausrichtung der Verstärkungsfasern und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Keramische Verbundwerkstoffe mit unidirektionaler Ausrichtung der Verstärkungsfasern, wobei das Verhältnis des Volumens der Faserstränge der Verstärkungsfasern zu dem Volumen der Matrix mindestens 0,5 beträgt, ein Verfahren zu deren Herstellung, wobei zunächst Faserstränge oder Rovings der Verstärkungsfasern mit einem Opferpolymer umhüllt werden, die derart umhüllten Faserstränge oder Rovings unter Zusatz von Binderharzen zu unidirektional verstärkten CFK-Formkörpern verarbeitet werden, die gebildeten

CFK-Körper carbonisiert werden zu CFC-Körpern, und diese anschließend mit flüssigem Silicium siliciert werden, wobei das flüssige Silicium durch die Kapillarkräfte in die in dem CFC-Körper gebildeten Poren diffundiert und sich dort zumindest anteilsweise mit dem Kohlenstoff zu Siliciumcarbid verbindet, und wobei das Opferpolymer ein polymerer Stoff ist, der bei dem Carbonisierungsschritt rückstandsfrei pyrolysiert oder unter Bildung eines Kohlenstoff enthaltenden Rückstandes carbonisiert wird, sowie deren Verwendung in faserverstärkten keramischen Bauteilen

Fig. 1



EP 1 340 733 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf keramische Verbundwerkstoffe mit unidirektionaler Ausrichtung der Verstärkungsfasern und Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Bauteile aus Faser-Verbundwerkstoffen, bei denen die Faserausrichtung überwiegend mit der Hauptbelastungsrichtung des Bauteils übereinstimmt, sind seit langem bekannt. Für thermisch hochbelastete Bauteile haben sich hier in besonderem Maße Verbundwerkstoffe aus kohlenstofffaserverstärktem Kohlenstoff bewährt (als C/C, CFC oder englisch CFRC, "carbon fibre reinforced carbon", bezeichnet). Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der C/C-Werkstoffe bei hohen Temperaturen an Luft bleiben dieser Werkstoffklasse aber zahlreiche technisch interessante Anwendungsgebiete verschlossen. Eine wesentliche Verbesserung dieser nachteiligen Eigenschaft konnte mit der Einführung von mit Kohlenstofffasern verstärkten keramischen Verbundwerkstoffen erreicht werden, deren Matrix Siliciumcarbid enthält, zu denen die C/SiC- (die Matrix ist Siliciumcarbid) oder C/C-SiC-Werkstoffe (die Matrix enthält Kohlenstoff und Siliciumcarbid sowie gegebenenfalls Silicium) zählen. Neben reinen Kohlenstofffasern können auch andere Verstärkungsfasern z. B. auf Kohlenstoffbasis (z. B. Fasern aus Carbiden wie SiC) verwendet werden.

[0003] Typische Verfahren zur Herstellung von C/SiC-Bauteilen mit Kurzfaserverstärkung sind beispielsweise aus der DE-A 197 10 105 bekannt und umfassen unter anderem die folgenden Schritte:

- Herstellen einer preßfähigen und härtbaren Mischung, die C-Fasern oder Faserbündel sowie Bindemittel wie beispielsweise Phenolharze und gegebenenfalls Füllstoffe enthält
- Formgebung der Mischung und Aushärtung zu einem Grünkörper aus CFK (mit Kohlenstofffasern verstärktem Kunststoff), im allgemeinen unter Druck und erhöhter Temperatur
- Carbonisierung der kohlenstoffhaltigen Füllstoffe und Bindemittel zur Herstellung eines C/C- Formkörpers
- Infiltrieren des Formkörpers mit einer Silicium-Schmelze und zumindest partielle Reaktion des Kohlenstoffs im Formkörper zu SiC.

[0004] Die bei diesen Verfahren verwendeten Kurzfasern mit Längen von bis zu ca. 30 mm sind häufig isotrop ausgerichtet, so daß die Zugfestigkeit des C/SiC-Bauteils in allen Raumrichtungen im wesentlichen gleich ist. Liegen im Bauteil auf Grund von dessen Geometrie und Belastung Lastzustände vor, die sich auf eine oder wenige diskrete Raumrichtungen beschränken, so müssen die Fasern bevorzugt parallel zu dieser Belastungsrichtung ausgerichtet sein, um den maximalen Verstärkungseffekt der Fasern nutzen zu können. Hierzu wer-

den für faserverstärkte Keramikverbundwerkstoffe üblicherweise Lang- oder Endlosfasern verwendet, die dann vorzugsweise oder durchweg in Richtung der Spannungstensoren liegen. Dabei werden solche Fasern als Langfasern bezeichnet, deren Länge bei mindestens 50 mm, bevorzugt mindestens 75 mm, und insbesondere mindestens 100 mm liegt. Üblicherweise werden Endlosfasern (Rovings) eingesetzt, deren Länge in der Anwendung nur durch die Abmessungen der damit hergestellten Bauteile beschränkt ist. Parallele Gelege von Endlosfasern oder Langfasern bezeichnet man als "unidirektionale (UD-) Fasergelege". Bei der Herstellung von langfaserverstärktem C/SiC erfolgt die Fertigung von Grünkörpern aus CFK üblicherweise durch Aufeinanderanschichten von Fasermatten oder Fasergewebelagen in der Prepregtechnologie.

[0005] Für die spätere Silicierung und Bildung der SiC-Matrix ist das sich bei der Carbonisierung des CFK zum CFC-Körper einstellende Porengefüge von entscheidender Bedeutung, denn nur durch ein geeignetes Porengefüge kann gewährleistet werden, daß das flüssige Silicium gleichmäßig und in genügender Menge in den CFC-Körper eindringt.

[0006] Die Carbonisierung der Bindeharze und Zuschlagstoffe des CFK-Körpers führt zu einer starken Schwindung der Matrix beim Übergang in den CFC-Zustand. Je nach Art der Faserverstärkung können die Fasern oder Faserstränge (Rovings) dieser Bewegung nachfolgen oder nicht. So werden zum Beispiel Fasergewebe aus Kette und Schuß, also zwei sich kreuzenden Fadensystemen aufgebaut (2D-Faseranordnung in x- und y-Richtung). Die bei der Carbonisierung auftretende Volumenschwindung wird durch die in der Ebene (x, y-Ebene) des Gewebes liegenden Fasern behindert, so daß ein charakteristisches Mikrorißmuster mit durchgängigen Kapillaren in der zu der Ebene senkrechten Richtung (z-Richtung) entsteht.

[0007] Liegt eine isotrope dreidimensionale Faseranordnung vor, so können die Fasern oder Faserstränge der Kontraktion der Matrix in keiner der Raumrichtungen folgen, und es entsteht ein nach allen Seiten offenes und durchgängiges Mikrorißgefüge.

[0008] Sind die Rovings der Verstärkungsfasern dagegen parallel ausgerichtet und ohne Fixierung in der Ebene, so führt die Carbonisierung der Binderharze zu einer ungehinderten Kontraktion senkrecht zur Faserausrichtung, so daß die Rovings im CFC sehr dicht aufeinander schrumpfen und mit minimalem Anteil an offener Porosität nebeneinander zu liegen kommen. Die Flüssigsilicierung wird hierdurch erschwert, weil das Porenvolumen und die Verteilung von Kapillaren (Mikrokanälen) im Inneren des Werkstoffs im Vergleich zu den mit Kurzfasern isotrop verstärkten CFC-Vorkörpern ungünstig verändert werden. Ein zusätzliches Problem kann sich dadurch ergeben, daß die Rovings oder Faserstränge während der Silicierung in unkontrollierter Weise auseinandergeschwemmt werden. Nach der herkömmlichen Technik ist es daher bislang nicht möglich,

bei mit unidirektionalen Fasern ("UD-Fasern") verstärkten C/SiC-Werkstoffen zu befriedigenden Eigenschaften zu kommen.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es daher, solche Faserverbundwerkstoffe mit Siliciumcarbid enthaltender Matrix bereitzustellen, die mit Verstärkungsfasern, insbesondere Kohlenstoffasern, in unidirektionaler Anordnung verstärkt sind, wobei das flüssige Silicium bei dem Silicierungsschritt durch Mikrokanäle oder Kapillaren im CFC-Körper ungehindert in das Innere des Körpers eindringen kann und sich mit dem Kohlenstoff der Matrix in der gewünschten Weise zu Siliciumcarbid umsetzen kann. Die Mikrokanäle sollen bevorzugt in Richtung der Rovings ausgebildet werden. Dazu muß ein angepaßtes Verfahren entwickelt werden, mit dem solche unidirektional faserverstärkte CFK- und CFC-Vorkörper herzustellen sind, die für die Flüssigsilicierung zur Herstellung von C/SiC-Bauteilen geeignet sind und insbesondere die oben genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

[0010] Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die zur Herstellung der CFK-Körper eingesetzten Faserstränge oder Rovings mit Polymeren, sogenannten "Opferpolymeren" umhüllt werden, die das Aufeinanderschrumpfen der parallel ausgerichteten Rovings während der Carbonisierung des CFK-Körpers verhindern und zu einer günstigen Porenkanalstruktur führen. Als "Opferpolymere" werden im folgenden solche polymeren Stoffe bezeichnet, die bei der Carbonisierung (Wärmebehandlung von CFK-Körpern in einer nicht oxydierenden Atmosphäre bei Temperaturen von ca. 750 bis ca. 1100 °C) thermisch zersetzt werden, wobei sie entweder rückstandsfrei oder im wesentlichen rückstandsfrei zersetzt werden, oder bevorzugt ein Rückstand aus Kohlenstoff in einer Menge von ca. 10 bis ca. 60 % der Masse des eingesetzten Polymeren zurückbleibt. Liegt die Masse des im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehenden Pyrolyserückstands eines Polymeren oberhalb von ca. 10 % von dessen Masse, so wird dies als carbonisierbares Polymer bezeichnet. Gemäß der Erfindung ist es auch möglich, solche Polymere einzusetzen, die rückstandsfrei oder im wesentlichen rückstandsfrei (d. h. einen Rückstand von bis zu 10 % der Polymeren hinterlassend) thermisch zersetzt, d. h. vollständig oder nahezu vollständig pyrolysiert, werden. Die Polymeren werden bevorzugt in Form von Fasern ("Opferfasern") in den CFK-Körper eingebracht. Bevorzugt sind die Rovings der Verstärkungsfasern dabei einzeln von Opferfasern umhüllt oder durch Opferfasern voneinander getrennt. Besonders bevorzugt ist ein Mischgarn, das sowohl Verstärkungsfasern als auch Opferfasern enthält, die notwendigerweise in der gleichen Richtung ausgerichtet sind. Bei der Carbonisierung des CFK-Vorkörpers, der bevorzugt aus mit Opferfasern umhüllten Rovings und Binderharz besteht, werden die Opferfasern thermisch zersetzt (pyrolysiert oder carbonisiert), so daß hierdurch Poren und Mikrokanäle mit gezielter Geometrie und Ausrichtung erzeugt werden, nämlich solche

in Form der inzwischen zersetzten Polymeren, und in derselben geometrische Ausrichtung wie die Verstärkungsfasern. Der Pyrolyserückstand bzw. der Carbonisierungsrückstand der Opferfasern, der im wesentlichen aus Kohlenstoff besteht und in Form von losen Partikeln an der Stelle der zersetzten Polymeren verbleibt und insbesondere keine auf den Verstärkungsfasern haftende Schicht ergibt, verhindert das Aufeinanderschrumpfen der Rovings und stabilisiert so die Hohlräume entlang der Faserstränge oder Rovings, die sich durch den Volumenschwund der zersetzten Polymeren (Opferfasern) bilden. Da die Polymeren die Faserstränge der Verstärkungsfasern umhüllen oder in Faserform parallel zu ihnen verlaufen, bilden sich an der Stelle der zersetzten Polymeren die gewünschten Kapillaren oder Mikrokanäle in der gewünschten Ausrichtung.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Verbundwerkstoffen mit unidirektionaler Ausrichtung der Verstärkungsfasern, dadurch gekennzeichnet, daß

- zunächst Faserstränge oder Rovings der Verstärkungsfasern mit einem Polymer umhüllt oder durch diese voneinander getrennt werden,
- die derart bearbeiteten Faserstränge oder Rovings unter Zusatz von Binderharzen zu unidirektional verstärkten CFK-Formkörpern verarbeitet werden,
- die gebildeten CFK-Körper carbonisiert werden zu CFC-Körpern,

wobei sich das Polymer bei dem Carbonisierungsschritt entweder vollständig oder nahezu vollständig zersetzt unter Bildung eines Rückstandes mit einer Masse von bis zu 10 % der Masse des in Form von Fasern eingesetzten Polymeren, oder sich unter Bildung eines Kohlenstoff enthaltenden Rückstandes von 10 bis 60 % der Masse des eingesetzten Polymeren zersetzt, wobei sich eine Porenkanalstruktur bildet, und das Volumenverhältnis des Polymeren zu den Fasersträngen oder Rovings von 0,05 bis 50 und/oder das Massenverhältnis von Polymeren zu den Fasersträngen oder Rovings von 0,1 bis 25 beträgt, und

- die gebildeten CFC-Körper anschließend mit flüssigem Silicium infiltriert werden derart daß das flüssige Silicium in die im CFC-Körper gebildeten Poren diffundiert und sich dort zumindest anteilsweise mit dem Kohlenstoff zu Siliciumcarbid verbindet.

[0012] Das Verfahren gemäß der Erfindung sieht daher im einzelnen vor, zunächst Faserstränge oder Rovings der Verstärkungsfasern mit Polymer zu umhüllen. Im Prinzip sind hierzu alle gängigen Verfahren der Faserbündelbeschichtung wie zum Beispiel die Pultrusion geeignet. Besonders bevorzugt ist jedoch die Umhüllung mittels Fasern aus dem Polymeren. Typischerweise werden die Rovings aus Verstärkungsfasern mit Fasern aus dem Polymer in Form von Einzelfilamenten,

Garnen oder Rovings umklebt, umwickelt, umgarnet, umwebt oder verwebt. Besonders bevorzugt werden die Rovings aus Verstärkungsfasern mit den Fasern aus dem Polymeren umkordelt oder verzwirnt. Ebenso ist es möglich, auch Gewebe oder Mischgewebe aus diesen Fasern zur Umhüllung der Verstärkungsfasern zu verwenden.

[0013] Bei der Wahl des Polymeren spielt besonders dessen Pyrolyseverhalten und der Pyrolyserückstand eine ausschlaggebende Rolle. Bevorzugt werden solche Polymere eingesetzt, die erst oberhalb der Härtungstemperatur der Binderharze des CFK erweichen oder sich zersetzen. Dies sind typischerweise hochschmelzende Thermoplaste mit Erweichungstemperaturen oberhalb von ca. 150 °C oder Duroplaste (auch als Duromere bezeichnet) mit Zersetzungstemperaturen oberhalb von ca. 150 °C. Als Polymer werden bevorzugt Polyester, Polyamide, Aramide, Polyacrylnitril, Polyurethane oder Polyimide eingesetzt. Besonders bevorzugt werden die Polymere in Faserform verwendet, insbesondere Polyesterfasern, Aramidfasern, Polyacrylnitrilfasern, Cellulosefasern oder Wolffasern.

[0014] Als Verstärkungsfasern werden üblicherweise Kohlenstofffasern (C-Fasern) verwendet. Es lassen sich jedoch auch andere für Hochtemperaturverbundwerkstoffe gängige Fasermaterialien einsetzen. Solche Fasern sind beispielsweise Siliciumcarbidfasern, Siliciumnitridfasern, Bornitridfasern und oxidische Fasern auf der Basis von Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Boroxid, Siliciumdioxid, Yttriumoxid und deren Mischungen. Werden C-Fasern verwendet, so kann es von Vorteil sein, einen besonderen Faserschutz gegen den reaktiven Angriff bei der Flüssigsilicierung zu verwenden, der in einer Reaktion des flüssigen Siliciums mit dem Kohlenstoff der Fasern unter Bildung von Siliciumcarbid besteht. Ein solcher Faserschutz kann beispielsweise durch kohlenstoff- oder carbidhaltige Beschichtungen auf den Fasern gebildet werden. Typischerweise werden geschichtete Fasern eingesetzt.

[0015] Die derart umhüllten Faserstränge oder Rovings werden unter Zusatz von Binderharzen in bekannter Weise zu unidirektional verstärkten CFK-Formkörpern verarbeitet. Als Fertigungsverfahren für die Grünkörper sind beispielsweise die Prepreg-Technologie und das sogenannte RTM-Verfahren (Resin Transfer Moulding) gut geeignet. Als Binderharze werden bevorzugt die in der CFK-Technik üblichen Harze, insbesondere Phenolharze, Epoxidharze und Furanharze eingesetzt. Bevorzugt werden als Binderharze carbonisierbare Polymere mit Pyrolyserückständen oberhalb von 10 %, bevorzugt mit Pyrolyserückständen im Bereich von 12 bis 70 % und besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 45 % eingesetzt. Dabei wird hier als Pyrolyserückstand das Verhältnis der Masse des nach der Pyrolyse zurückbleibenden Materials zu Masse des Ausgangsstoffs bezeichnet.

[0016] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, den Anteil von Binderharz bei der Fertigung der CFK-Körper zu be-

schränken. Dabei beträgt der Massenanteil an Binderharz in dem CFK-Körper bevorzugt von 30 bis 75 %, besonders bevorzugt 30 bis 50 %, und insbesondere 35 bis 45 %.

[0017] Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß über die Art und Dicke der Umhüllung mit dem Opferpolymeren in einfacher Weise der Matrixgehalt der später gebildeten C/SiC-Keramik über den Pyrolyserückstand des Opferpolymers und des Bindeharzes und damit die Menge an bei der Carbonisierung gebildeten Kohlenstoff eingestellt werden kann, wobei insbesondere die Verwendung von Opferfasern zu einer einfachen und kostengünstigen Verfahrensweise führt.

[0018] Typischerweise liegt das Volumenverhältnis von Opferpolymer zu Roving im Bereich von 0,05 bis 50, bevorzugt im Bereich von 0,1 zu 25 und besonders bevorzugt bei 0,1 zu 10 und das Massenverhältnis von Opferpolymer zu Roving im Bereich von 0,1 bis 25, bevorzugt im Bereich von 1 zu 12 und besonders bevorzugt bei 1 zu 5.

[0019] Die gebildeten CFK-Körper, die ungefähr (unter Berücksichtigung der Schrumpfung) die Form des gewünschten Werkstücks aufweisen, werden dann in bekannter Weise carbonisiert. Dabei entstehen die sogenannten CFC-Körper (englisch "CFRC"). In diesem Schritt findet auch die Pyrolyse der Polymere statt, wobei die gewünschten Porenkanäle oder kapillaren entlang den Verstärkungsfasern gebildet werden. Diese werden anschließend mit flüssigem Silicium in ebenfalls bekannter Weise siliciert, wobei das flüssige Silicium durch die Kapillarkräfte in die in dem CFC-Körper gebildeten Poren diffundiert und sich dort zumindest anteilsweise mit dem Kohlenstoff zu Siliciumcarbid verbindet.

[0020] Der nach der Silicierung erhaltene Verbundwerkstoff zeichnet sich dadurch aus, daß das Verhältnis des Volumens der Faserstränge oder Rovings zu dem Volumen der die Faserstränge oder Rovings umgebenden Matrix vergleichsweise groß ist, typischerweise oberhalb von 0,5, bevorzugt oberhalb 1 und besonders bevorzugt oberhalb 1,3. Für mechanisch hochbelastete Bauteile mit geringer korrosiver Belastung sind Volumenverhältnisse oberhalb von 2 bevorzugt. Derartige Verbundwerkstoffe sind erstmals über das erfindungsgemäße Verfahren zugänglich.

[0021] Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist, daß sich sehr gleichmäßige Gefüge ausbilden, mit geringer Streuung der Ausdehnung von Faser und Matrixbereichen. In bevorzugter Weise ist die mittlere laterale Abmessung (gemessen senkrecht zum UD-Faserstrang, also parallel zum Durchmesser der Faserstränge) der Faserstränge oder Rovings größer als die mittlere laterale Abmessung der benachbarten Matrixbereiche, und beträgt bevorzugt mindestens das Doppelte. Die Streuung des Verhältnisses der Ausdehnung der Faserbereiche, gemessen als Durchmesser der Faserstränge oder Rovings der Verstärkungsfasern zur Ausdehnung der benachbarten Matrixbereiche, gemessen wie oben be-

schrieben, beträgt dabei bevorzugt höchstens 10 %, besonders bevorzugt höchstens 8 %, und insbesondere höchstens 5 %.

[0022] Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist die Verwendung der unidirektional faserverstärkten Verbundwerkstoffe, insbesondere der mit Kohlenstofffasern verstärkten Verbundwerkstoffe mit einer Siliciumcarbid enthaltenden Matrix, zur Herstellung von Bauteilen. Üblicherweise wird das sogenannte UD-C/SiC als Verstärkungskomponente in komplex aufgebauten Bauteilen eingesetzt. Besonders günstig sind hierbei Bauteile, die aus UD-C/SiC und weiteren C/SiC-Werkstoffvarianten mit davon unterschiedlicher, bevorzugt auch isotroper, Faserausrichtung aufgebaut sind, da sich diese im allgemeinen in einem gemeinsamen Silicierungsschritt integral verbinden lassen. Bevorzugt werden Bauteile mit hohem Anteil an UD-C/SiC für Komponenten der Verbindungstechnik, wie Schrauben, Bolzen, Hülsen oder Rohre in thermisch hochbelasteter Umgebung angewendet. Hier liegt der Volumenanteil des UD-C/SiC bevorzugt oberhalb von 50 % des gesamten Bauteils.

[0023] Mit besonderem Vorteil lassen sich die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe in schnell rotierenden Bauteilen anwenden, beispielsweise in Reibscheiben für Bremsen oder in Kupplungsscheiben. Besonders bevorzugt erfolgt hier die unidirektionale Verstärkung tangential zur Drehachse, also in der Umfangsrichtung der Bauteile.

[0024] Der Aufbau der erfindungsgemäßen Werkstoffe ist in den Abbildungen Fig. 1 und Fig. 2 dargestellt. Dabei zeigen

Fig. 1 einen Schnitt durch einen Verbundwerkstoff, wobei die Schnittebene senkrecht zur Faserrichtung verläuft, und

Fig. 2 einen Schnitt durch einen Verbundwerkstoff mit Porenkanälen, wobei die Schnittebene senkrecht zur Faserrichtung verläuft.

[0025] Im einzelnen zeigt die Fig. 1 einen Schnitt durch einen Verbundwerkstoff, der eine kontinuierliche Matrixphase 2 und Faserbündel 1 von Endlosfasern oder Rovings enthält. Die Matrix 2 enthält Phasen aus Siliciumcarbid, Silicium und gegebenenfalls nicht umgesetztem Kohlenstoff.

[0026] Es ist auch möglich, die mit Opferpolymeren beschichteten oder mit Fasern, Fasergarnen oder Filamenten aus faserförmigen Opferpolymeren umgebenen Rovings so auszuliegen, daß bei der Silicierung die Zwickel zwischen den Faserbündeln nicht vollständig mit Matrix gefüllt werden. Dies wird beispielweise durch weite Kapillaren oder einen Siliciumunterschub erreicht. So gelangt das Silicium durch die Kapillarkräfte in die die Rovings unmittelbar umgebende Zone, die die carbonisierten Reste der Opferpolymeren und gegebenenfalls des Binderharzes enthält, und reagiert hier mit dem Kohlenstoff zu Siliciumcarbid, wobei die Zwickel zwi-

schen den Faserbündeln ungefüllt bleiben.

[0027] Ein Schnitt durch einen nach dieser Ausführungsform hergestellten Verbundwerkstoff ist in der Fig. 2 dargestellt, wobei die Schnittebene wiederum senkrecht zur Richtung der Fasern gelegt ist. Die Rovings 1 werden von einer dünnen Hülle aus Matrixmaterial 2 umgeben, wobei benachbarte Bündel jeweils durch eine Matrixschicht getrennt werden. Zwischen den Faserbündeln verbleiben Hohlräume 3, die sich entlang den Faserbündeln als Mikrokanäle erstrecken.

Bezugszeichenliste

[0028]

- 1 Faserbündel oder Rovings von Verstärkungsfasern
- 2 Matrix
- 3 Hohlraum

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von keramischen Verbundwerkstoffen mit unidirektionaler Ausrichtung der Verstärkungsfasern, dadurch gekennzeichnet, daß

- zunächst Faserstränge oder Rovings der Verstärkungsfasern mit Fasern aus einem Polymer umhüllt oder durch diese voneinander getrennt werden,
- die derart bearbeiteten Faserstränge oder Rovings unter Zusatz von Binderharzen zu unidirektional verstärkten CFK-Formkörpern verarbeitet werden,
- die gebildeten CFK-Körper carbonisiert werden zu CFC-Körpern,

wobei sich das Polymer bei dem Carbonisierungsschritt entweder vollständig oder nahezu vollständig zersetzt unter Bildung eines Rückstandes mit einer Masse von bis zu 10 % der Masse des in Form von Fasern eingesetzten Polymeren, oder sich unter Bildung eines Kohlenstoff enthaltenden Rückstandes von 10 bis 60 % der Masse des in Form von Fasern eingesetzten Polymeren zersetzt, wobei sich eine Porenkanalstruktur bildet, und das Volumenverhältnis des Polymeren zu den Fasersträngen oder Rovings von 0,05 bis 50 und/oder das Massenverhältnis von Polymeren zu den Fasersträngen oder Rovings von 0,1 bis 25 beträgt, und

- die gebildeten CFC-Körper anschließend mit flüssigem Silicium infiltriert werden derart daß das flüssige Silicium in die im CFC-Körper ge-

- bildeten Poren diffundiert und sich dort zumindest teilweise mit dem Kohlenstoff zu Siliciumcarbid verbindet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymeren ausgewählt werden aus Thermoplasten, deren Erweichungstemperatur oberhalb von 150 °C liegt, und aus Duroplasten oder Duromeren, deren Zersetzungstemperatur oberhalb von 150°C liegt. 5
 3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Fasern Polyesterfasern, Aramidfasern, Polyacrylnitrilfasern, Cellulosefasern oder Wollfasern eingesetzt werden. 10
 4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Faserstränge oder Rovings der Verstärkungsfasern mit Fasern aus dem Polymer umkordelt oder mit Geweben oder Mischgeweben aus Fasern aus dem Polymer umhüllt werden. 15
 5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Verstärkungsfasern Kohlenstofffasern eingesetzt werden. 20
 6. Keramische Verbundwerkstoffe mit unidirektionaler Ausrichtung der Verstärkungsfasern herstellbar nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5. 25
 7. Keramische Verbundwerkstoffe nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verhältnis des Volumens der Faserstränge der Verstärkungsfasern zu dem Volumen der Matrix mindestens 0,5 beträgt. 30
 8. Keramische Verbundwerkstoffe nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der mittlere Durchmesser der Faserstränge aus Verstärkungsfasern größer ist als die Ausdehnung der Matrixbereiche, gemessen parallel zum Durchmesser der Faserstränge. 35
 9. Keramische Verbundwerkstoffe nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Streuung des Verhältnisses der Ausdehnung der Faserbereiche, gemessen als Durchmesser der Faserstränge der Verstärkungsfasern, zur Ausdehnung der Matrixbereiche, gemessen parallel zum Durchmesser der Faserstränge, über das Volumen des Werkstoffes 10 % oder weniger beträgt. 40
 10. Verwendung von keramischen Verbundwerkstoffen nach einem der Ansprüche 6 bis 9 zur Herstellung von Bauteilen, wobei die Verstärkungsfasern Kohlenstofffasern sind, und die Matrix Siliciumcarbid enthält. 45
 11. Verwendung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bauteile zusätzlich Verbundwerkstoffe enthalten, die als Verstärkungsfasern Kohlenstofffasern ohne Vorzugsrichtung enthalten und deren Matrix ebenfalls Siliciumcarbid enthält. 50
 12. Verwendung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die unterschiedlichen Verbundwerkstoffe durch gemeinsames Silicieren miteinander verbunden sind. 55
 13. Verwendung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bauteile Schrauben, Bolzen, Hülsen und Rohre sind.
 14. Verwendung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bauteile Reibscheiben für die Anwendung in Bremssystemen und Kupplungen sind.

Fig. 1

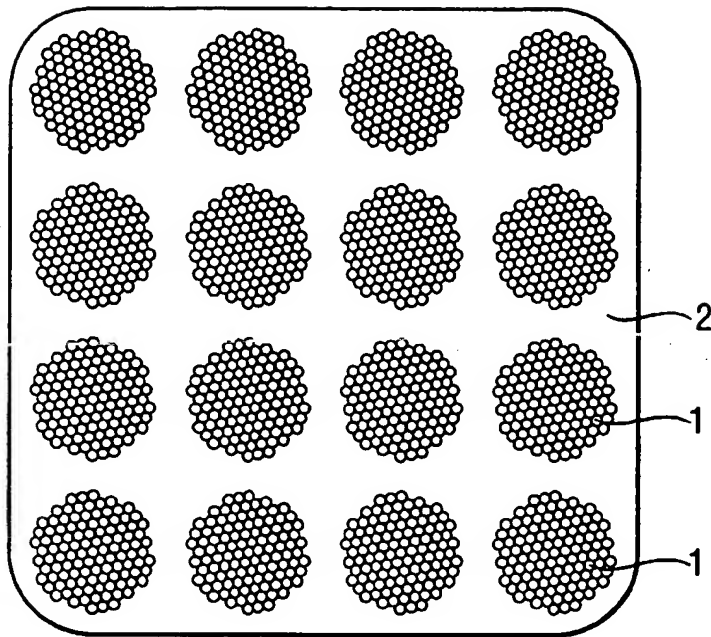


Fig. 2

